



rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286417

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int. CL<sup>4</sup>

A 61 K 7/11

識別記号

P I

A 61 K 7/11

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平10-103619

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月31日

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 発明者 大村 幸之

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 植島 義浩

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人 弁理士 岩橋 祐司

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料

(57) 【要約】

【課題】 整髪力に優れ、べたつき感が少なく、かつ毛髪になめらかさ、くし通りのよさを付与することができる毛髪化粧料を提供することにを目的とする。

【解決手段】 常温で固体ないし半固体のワックスを含むワックス微粒子と、リン脂質およびタンパク質ないしタンパク加水分解物およびそれらの誘導体から選択される一種または二種以上とを含有することを特徴とする毛髪化粧料。

(2)

特開平11-286417

1

2

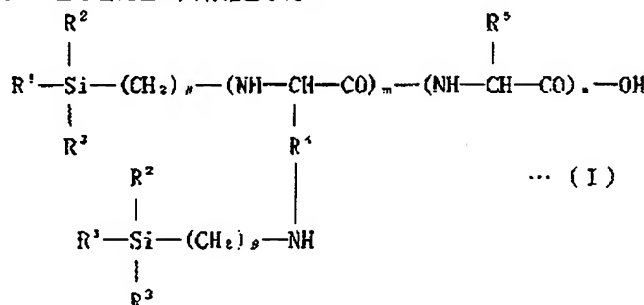
【特許請求の範囲】

【請求項1】 常温で固体ないし半固体のワックスを含むワックス微粒子と、下記一般式（I）または（II）で表されるアミノ酸側鎖のアミノ基を含むペプチドのアミノ基にケイ素原子をただ一つ含む官能基が共有結合した\*

\*シリル化ペプチドの一種または二種以上を含有する毛髪化粧料。

一般式（I）：

【化1】

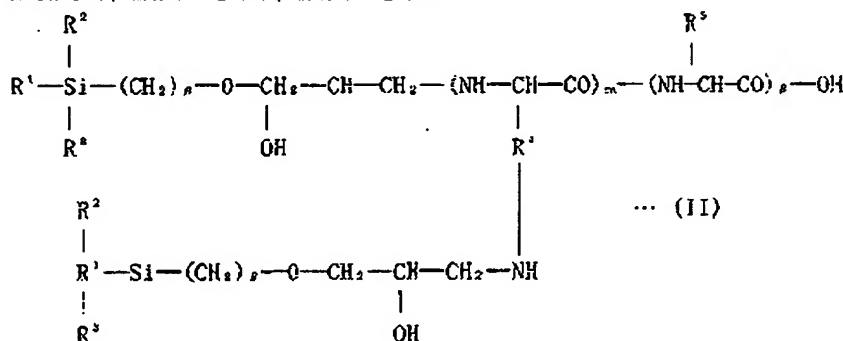


【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>3</sup>は炭素数1～3のアルキル基または水酸基を示し、これらのR<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>3</sup>はすべて同じでもよく、また異なってもよい。R<sup>2</sup>は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く残基を示し、R<sup>3</sup>はR<sup>4</sup>以外のアミノ酸側鎖を示し、βは1または3で、mは0～200、nは0～200※

※0、m+nは1～200である。（ただし、mおよびnはアミノ酸の数を示すのみで、アミノ酸配列の順序を示すものではない）で表されるシリル化ペプチド。

一般式（II）：

【化2】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>3</sup>は炭素数1～3のアルキル基または水酸基を示し、これらのR<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>3</sup>はすべて同じでもよく、また異なってもよい。R<sup>2</sup>は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く残基を示し、R<sup>3</sup>はR<sup>4</sup>以外のアミノ酸側鎖を示し、βは1または3で、mは0～200、nは0～200、m+nは1～200である（ただし、mおよびnはアミノ酸の数を示すのみで、アミノ酸配列の順序を示すものではない）で表されるシリル化ペプチド。

【請求項2】 請求項1に記載の化粧料において、界面活性剤として両性界面活性剤および／または半両性界面活性剤と、非イオン性界面活性剤を含むことを特徴とする毛髪化粧料。

【請求項3】 請求項1または2に記載の化粧料において、シリル化ペプチドの配合量が、組成物全体に対し、0、0.1～3.0重量％であることを特徴とする毛髪

化粧料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の化粧料において、ワックス／シリル化ペプチドの配合重量比が0.5～15.0であることを特徴とする毛髪化粧料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の化粧料において、ワックスの微細分散物を調製後、シリル化ペプチドを添加することを特徴とする毛髪化粧料の製造方法。

【請求項6】 請求項5に記載の化粧料の製造方法において、用いられるワックスの微細分散物中の全非イオン性界面活性剤の加重平均したHLBが6～15であることを特徴とする毛髪化粧料の製造方法。

【請求項7】 請求項5または6に記載の化粧料の製造方法において、用いられるワックス微細分散物中の両性界面活性剤／（両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤）の配合重量比が0.03～0.5であることを特徴

(3)

特開平11-286417

3

とする毛髪化粧料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は毛髪化粧料、特にその使用感の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、毛髪化粧料には、毛髪に光沢やなめらかさを与え、かつ良好なセット保持力を与える目的で、樹脂とシリコン油、高分子シリコン、エステル油、炭化水素油などの油分を可溶化、乳化、溶解したものや、さらにタンパク分解物を配合したものも多く用いられている。また、毛髪化粧料には、整髪力を付与する目的で、ワックスが配合されることがあるが、塗布部分べたつきが著しく、またギラツキ等を生じることもあるため、各種エマルジョンとして用いることが多い。該組成物の例として、特開平3-2112、特開平4-230616号公報がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の従来の毛髪化粧料では、整髪力が不十分であり、後者のワックスの微細分散物を含有した毛髪化粧料において \*

4

\*は、ワックスのべたつき感、なめらかさに関する改善が不十分であった。本発明は、前記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、整髪力に優れるだけでなく、べたつき感が少なく、かつ毛髪になめらかさ、くし通りのよさを付与することができる毛髪化粧料を提供することにある。

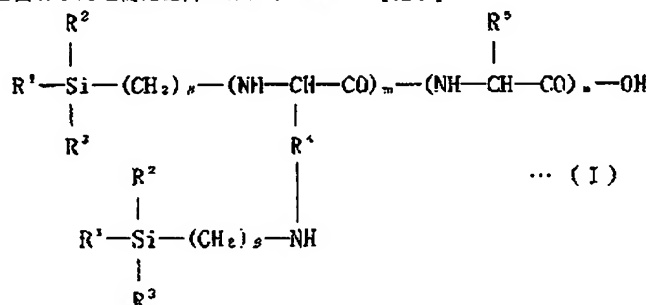
【0004】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明者らが鋭意検討を行ったところ、ワックスの微粒子と、特定のシリル化ペプチドを含有する毛髪化粧料は、整髪力に優れ、毛髪になめらかさ、べたつき感のなさ、くし通りのよさに関し、優れた特徴を持つことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明の毛髪化粧料は、常温で固体ないし半固体のワックスを含むワックス微粒子と、下記一般式(I)または(II)で表されるアミノ酸鎖のアミノ基を含むペプチドのアミノ基にケイ素原子をただ一つ含む官能基が共有結合したシリル化ペプチドの一種または二種以上を含有することを特徴とする。

一般式(I)：

【化3】

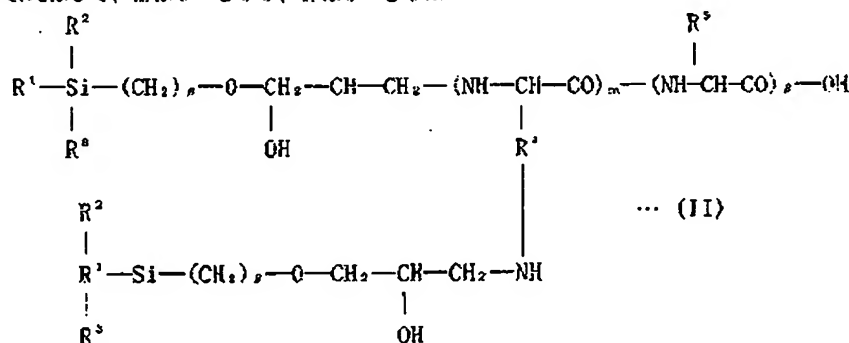


【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は炭素数1～3のアルキル基または水酸基を示し、これらのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はすべて同じでもよく、また異なってもよい。R<sup>4</sup>は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く残基を示し、R<sup>5</sup>はR<sup>4</sup>以外のアミノ酸側鎖を示し、pは1または3で、mは0～200、nは0～20※

※0、m+nは1～200である。(ただし、mおよびnはアミノ酸の数を示すのみで、アミノ酸配列の順序を示すものではない)で表されるシリル化ペプチド。

一般式(II)：

【化4】



(4)

特開平11-286417

5

〔式中、 $R^1$ 、 $R^1$ 、 $R^1$ は炭素数1～3のアルキル基または水酸基を示し、これらの $R^1$ 、 $R^1$ 、 $R^1$ はすべて同じでもよく、また異なってもよい。 $R^2$ は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く残基を示し、 $R^3$ は $R^1$ 以外のアミノ酸側鎖を示し、 $\beta$ は1または3で、 $m$ は0～200、 $n$ は0～200、 $m+n$ は1～200である（ただし、 $m$ および $n$ はアミノ酸の数を示すのみで、アミノ酸配列の順序を示すものではない）〕で表されるシリル化ペプチド。また、本発明の毛髪化粧料においては、界面活性剤として、両性界面活性剤および/または半恒性界面活性剤と、非イオン性界面活性剤を含むことが好適である。また、本発明の毛髪化粧料においては、シリル化ペプチドの配合量が、組成物全体に対して、0.01～30重量%であることが好適である。また、本発明の毛髪化粧料においては、ワックス/シリル化ペプチドの配合重量比が0.5～1500であることが好適である。また、本発明の毛髪化粧料においては、ワックスの微細分散物を調製後、シリル化ペプチドを添加する製造方法が好適である。また、上記毛髪化粧料の製造方法においては、用いられるワックス微細分散物中の全非イオン性界面活性剤の加重平均したHLBは6～15であることが好適である。また、上記毛髪化粧料の製造方法においては、用いられるワックス微細分散物中の両性界面活性剤/（両性界面活性剤+非イオン性界面活性剤）の配合重量比が0.03～0.5であることが好適である。

【0006】

〔発明の実施の形態〕以下、本発明の実施形態をさらに詳細に説明する。本発明は、ワックスの微細分散物と上記シリル化ペプチドとを必須構成成分とする毛髪化粧料である。そこで、本発明に用いられるワックスの微細分散物とシリル化ペプチドの各々の詳細について説明することとする。

【0007】＜ワックスの微細分散物＞化粧料におけるワックスを微細分散させる従来技術としては、例えば特開平3-2112、特開平4-230616、特開平5-220383、特開平7-173025号などに示されるものがある。しかしながら、これらに示されているものは、非イオン系又はアニオン系、あるいはカチオン系界面活性剤を用いて微細分散物を調製するものであり、非イオン性界面活性剤では、皮膚刺激等安全性は良好なものの、温度により、系のHLBが変化し、経時安定性が損なわれる欠点がある。

【0008】また、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との組合せやアニオン性界面活性剤単独、あるいはカチオン性界面活性剤単独で微細分散物を調製する場合においては、温度安定性は向上するものの、人によっては皮膚刺激等に対して問題が生じることが考えられる。下記に記載するワックスの微細分散物は、広い温度範囲で安定であり、かつ皮膚刺激がより少ない組成物で

6

ある。以下ワックスの微細分散物の各成分について記載する。

【0009】固形ワックス

本発明においてワックスとは常温にて固形の油分を意味し、具体的にはミツロウ、キャンデリラロウ、蜂ロウ、カルナウバロウ、ペイペリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カボックロウ、モクロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ホホバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、 beesワックス、マイクロクリスリンワックス、パラフィンワックス、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、脂肪酸グリセリド、硬化ヒマシ油、ワセリン、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル等がある。なお、これらのワックスは混合して用いることが可能であり、他の固形状あるいは液状油分などを混合しても常温において固形である範囲で使用可能である。

【0010】このような油性成分としては、次のようなものが挙げられる。液体油脂としては、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、バーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、テトラオクタン酸ペンタエリスリット、トリイソバルミチン酸グリセリン等がある。

【0011】固体油脂としては、カカオ脂、ヤシ油、硬化ヤシ油、パーム油、パーム核油、モクロウ核油、硬化油等がある。炭化水素油としては、流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、スクワラン等がある。

【0012】非イオン性界面活性剤

本発明において非イオン性界面活性剤が必須であり、好適な非イオン性界面活性剤のHLBは6～15、特に好適なHLBは7～14である。このような非イオン性界面活性剤としては、POEソルビタンモノオレエート、POEソルビタンモノステアレート、POEソルビタンテトラオレエート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類、POEソルビットモノラウレート、POEソルビットモノオレエート、POEソルビットペンタオレエート、POEソルビットモノステアレートなどのPOEソルビット脂肪酸エステル類、POEグリセリンモノステアレート、POEグリセリンモノイソステアレート、POEグリセリントリイソステアレートなどのPOEグリセリン脂肪酸エステル類、POEモノオレエート、POEジステアレート、POEジオレエート、ジステアリン

(5)

特開平11-286417

7

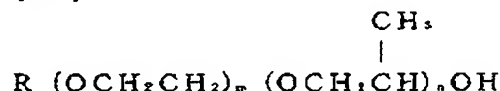
8

酸エチレングリコールなどのPOE脂肪酸エステル類、POEラウリルエーテル、POEオレイルエーテル、POEステアシルエーテル、POEベヘニルエーテル、POE2-オクチルドデシルエーテル、POEコレスタンールエーテル等のPOEアルキルエーテル類、POEオクチルフェニルエーテル、POEノニルフェニルエーテル、POEジノニルフェニルエーテル等のPOEアルキルフェニルエーテル類、ブルロニックなどのブルロニック類、テトロニック等のテトラPOE・テトラPOPエチレンジアミン縮合物類、POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油、POE硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE硬化ヒマシ油トリイソステアレート、POE硬化ヒマシ油モノヒドログタルミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、POE硬化ヒマシ油マレイン酸などのPOEヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体、POEソルビットミツロウ等のPOEミツロウ・ラノリン誘導体、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミドなどのアルカノールアミド、POEプロピレングリコール脂肪酸エステル、POEアルキルアミン、POE脂肪酸アミド、ショ糖脂肪酸エステル、POEノニルフェニルホルムアルデヒド縮合物、アルキルエトキシジメチルアミノキシド、トリオレイルリン酸などが挙げられる。

【0013】また、非イオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルを用いると、同じオキシエチレン鎖長のポリオキシエチレンアルキルエーテルと比較して、調製されたワックス微細分散物の経時安定性がよく、経時で微細粒子の凝集等による外観の変化（透明性の低下）や分散粒子のクリーミングが改善されるのでより好適である。上記ポリオキ\*30

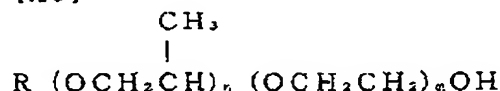
\* キシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルとしては、

【化5】



および/または

【化6】



（ただし、Rは炭素数12～24のアルキル基またはアルケニル基を表し、mは5≤m≤30、nは0<n≤5の範囲にある）で表されるものが好適である。そして、このようなポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルとしては、例えば、上記m、nの値が前記範囲にあるPOE・POPセチルエーテル、POE・POPベヘニルエーテル、POE・POP2-デシルテトラデシルエーテル、POE・POPモノブチルエーテル、POE・POP水添ラノリン、POE・POPグリセリンエーテルなどが挙げられる。

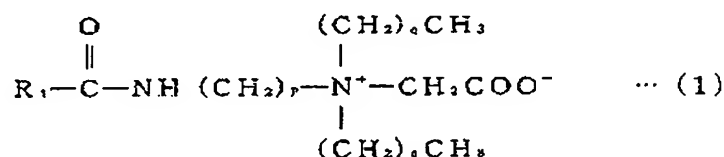
【0014】両性界面活性剤および半極性界面活性剤

本発明において両性界面活性剤としては下記一般式

(1)～(5)で示したものが、半極性界面活性剤としては下記一般式(6)で示したものが例示される。

一般式(1)：

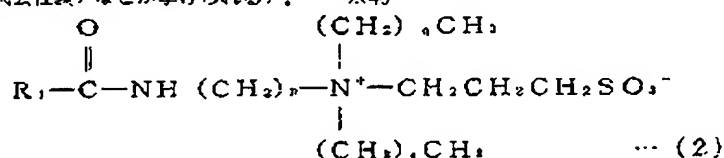
【化7】



で表されるアミドベタイン型両性界面活性剤（市販品としてレボン2000（三洋化成株式会社製）、アノンB DF（日本油脂株式会社製）などが挙げられる）。

※一般式(2)：

【化8】



で表されるアミドスルホベタイン型両性界面活性剤（市販品としてロンザイン-CS（ロンザ社製）、ミラティンCBS（ミラノール社製）などが挙げられる）。

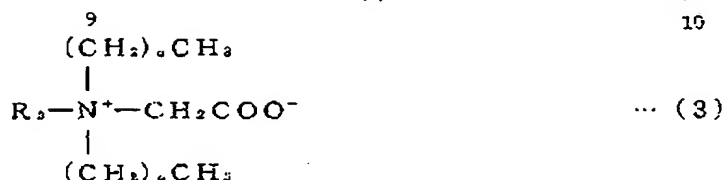
【0015】一般式(3)：

【化9】

(6)

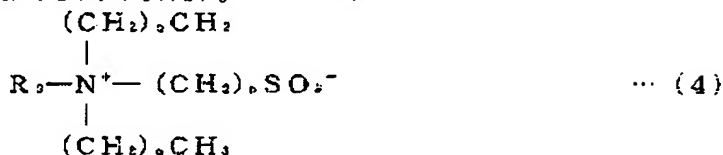
特開平11-286417

19



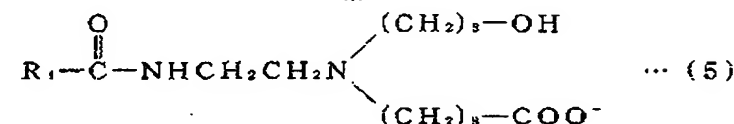
で表されるベタイン型両性界面活性剤（市販品としてアノンBL（日本油脂株式会社製）、デハイトンAB-30（ヘンケル社製）などが挙げられる）。 \*

\*一般式（4）：  
【化10】



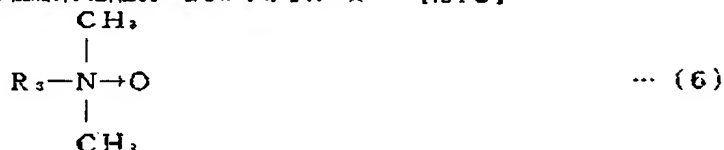
で表されるスルホベタイン型両性界面活性剤（市販品としてロンザイン12CS（ロンザ社製）などが挙げられる）。 \*

\*【0016】一般式（5）：  
【化11】



で表されるイミダゾリニウム型両性界面活性剤（市販品としてオバゾリン662-N（京邦化学株式会社製）、アノンGLM（日本油脂株式会社製）などが挙げられ

★る）。  
一般式（6）：  
【化12】



で表される第三級アミノオキサイド型半極性界面活性剤（市販品としてユニセーフA-LM（日本油脂株式会社製）、ワンダミンOX-100（新日本株式会社製）などが挙げられる）。

【0017】ただし、一般式（1）～（6）で、R<sub>1</sub>は平均炭素原子数9～21のアルキル基またはアルケニル基が好ましく、より好ましくは平均炭素原子数11～17のアルキル基またはアルケニル基、さらに好ましくは平均炭素原子数11ないし13のアルキル基またはアルケニル基である。平均炭素原子数が9未満では親水性が強すぎ、一方21を越えると水への溶解性が悪くなる。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は平均炭素原子数10ないし18のアルキル基またはアルケニル基を表す。pは2～4の整数、qは0～3の整数、sは1または2の整数を表す。本発明においては、これらの両性界面活性剤及び/または半極性界面活性剤のうち任意の一種または二種以上が選ばれて用いられる。

【0018】水系分散媒

本発明において、微細ワックス粒は水系分散媒中に分散されることが好ましく、この水系分散媒としては、水を単独で、或いは、水とエタノール、グリセリン、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブチレングリコール、1,3-ブタンジオール、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-12-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、d-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン（EO）PO付加物、イザヨイバラ抽出液、セイヨウノコギリソウ抽出液、メリロート抽出液等が挙げられる。

【0019】微細分散物の調製

まず、本発明者らは下記のような試験を行い、ワックスの微細分散組成物の調製を試みた。

【0020】

【表1】

50



11	(7)									特開平11-286417								
	12																	
試験例	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
カチオン性界面活性剤																		
塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム	15	-	-	-	5	-	-	10	-									
アニオン性界面活性剤																		
ラウリル硫酸ナトリウム	-	15	-	-	-	5	-	-	10									
非イオン性界面活性剤																		
POE(10)ヘニルエーテル	-	-	15	-	10	10	10	-	-									
両性界面活性剤																		
ラウリルジメチルアミン酢酸ベタイン	-	-	-	15	-	-	5	5	5									
ワックス																		
キャンデリラワックス	10	10	10	10	10	10	10	10	10									
イオン交換水	75	75	75	75	75	75	75	75	75									
外観	白濁 白濁 白濁 白濁 白濁 白濁 透明 白濁 白濁																	

【0021】＜製法＞イオン交換水に前記非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤を水に溶解し、80～90℃に加熱してキャンデリラワックスを添加し、1時間ブローを維持する。その後、氷冷し、組成物を得る。

【0022】＜結果＞上記表1より明らかなように、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤ともに、各単独では乳化組成物が白濁する傾向にあり、安定性も好ましくない（試験例1～4）。また、カチオン性乃至アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤を組み合わせた場合（試験例5、6）、あるいはカチオン性乃至アニオン性界面活性剤と両性界面活性剤を組み合わせた場合（試験例8、9）にも同様である。しかしながら、非イオン性界面活性剤と両性界面活性剤を組み合わせた場合（試験例7）には、乳化組成物の外観が透明となり、ワックスの微細分散組成物が得られたことが示唆される。動的光散乱法による測定の結果、この微細分散物の粒子径は約30nmであった。

【0023】非イオン性界面活性剤の検討

次に本発明者らは非イオン性界面活性剤の至適HLBについて検討を進めた。すなわち、下記組成を基本処方（試験例7）に、非イオン性界面活性剤のHLBを変化させてその乳\*40

\* 乳化状態を検討した。

＜基本処方1＞

キャンデリラワックス	10%
アミドベタイン型両性界面活性剤	5%
非イオン性界面活性剤	10%
イオン交換水	残 部
合計	100%

（両性界面活性剤／（両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤）の配合重量比＝約0.33）

＜基本処方2＞

キャンデリラワックス	10%
アミドベタイン型両性界面活性剤	1.5%
非イオン性界面活性剤	13.5%
イオン交換水	残 部
合計	100%

（両性界面活性剤／（両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤）の配合重量比＝0.1）

結果を次の表2に示す。

【0024】

【表2】

界面活性剤組成	HLB	乳化状態	基本処方
POE(5)ヘニルエーテル 10%	5	分離	1
POE(3)ステアリルエーテル 6%	6	クリーム状	1
POE(10)ヘニルエーテル 4%			
POE(3)ステアリルエーテル 4%	7	半透明な一液相	1
POE(10)ヘニルエーテル 6%			

		(8)	特開平 1 1 - 2 8 6 4 1 7	
13			14	
POE(3)トリブチル 2%		8	透明な一液相	1
POE(10)ヘキシルブチル 8%				
POE(10)ヘキシルブチル 10%		9	透明な一液相	1
POE(10)ヘキシルブチル 9.25%		10	透明な一液相	1
POE(50)テトラブチル 0.75%				
POE(10)ヘキシルブチル 8.25%		11	半透明な一液相	1
POE(50)テトラブチル 1.75%				
POE(15)トリブチル 13.5%		12	透明な一液相	2
POE(20)ヘキシルブチル 13.5%		13	透明な一液相	2
POE(20)ヘキシルブチル 6.75%		14	半透明な一液相	2
POE(30)ヘキシルブチル 6.75%				
POE(30)ヘキシルブチル 13.5%		15	クリーム状	2

【0025】前記表より明らかなように、両性界面活性剤／（両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤）の重量比が約0.33または0.1においては、非イオン性界面活性剤のHLBが6～15で均一な乳化系の形成が可能であるが、特にHLBが7～14で半透明乃至透明な一液相が形成される。従って、本発明のワックス微細分散物においては、非イオン性界面活性剤のHLBは6～\*

\*15。特に半透明、透明系を得るためには7～14であることが理解される。

【0026】次に、本発明者は非イオン性界面活性剤の種類と分散状態について検討を進めた。まず、基本処方1の組成における結果を次に示す。

【0027】

【表3】

HLB:	5	6	7	8	9	10	11
POE直鎖脂肪酸							
C12(ラリル)		△ n=3			○ n=5	○ n=7	
C16(ステル)			△ n=5		○ n=7		○ n=9
C18(ステリル)			△ n=6		○ n=8	△ n=10	
C18(ステル)				△ n=6	○ n=8	△ n=10	
C20(フィリル)	×				○ n=10		
C22(ヘキシル)	×				○ n=10		
	n=3						
	n=5						
POE分岐脂肪酸							
C18(イソステリル)			△ n=5			○ n=10	
C20(オクタドテシル)						○ n=10	

(9) 特開平11-286417

15 16

C24(テトララデシル) △ ○

n=10 n=15

---

(n: POE付加モル数)

【0028】なお、前記表において、○は透明な一液相を形成した状態を意味し、△は半透明乃至均一なクリーム状を、×は分層をそれぞれ表す。上記表より、基本処方1、すなわち、両性界面活性剤／（両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤）の重量比が約0.33においては、各非イオン性界面活性剤を単独で用いた場合には、\*10

\* 概ねHLBが9～11で透明な一液相を形成し得ることが理解される。つぎに、非イオン性界面活性剤の種類と分散状態について、基本処方2の組成における結果を次に示す。

【0029】  
【表4】

HLB:	12	13	14	15
<b>POE直鎖脂肪酸</b>				
C12(ドデシル)		○ n=15		
C16(ヘキサデシル)				
C18(オクタデシル)	○ n=15		△ n=20	
C18(ステアシル)	○ n=15			
C20(エイコシル)		○ n=18		
C22(ヘプタシル)		○ n=20	△ n=30	
<b>POE分岐脂肪酸</b>				
C18(1737794)	○ n=15			
C20(オクタデシル)	○ n=16	○ n=20		
C24(テトララデシル)	○ n=20		△ n=15	

【0030】なお、前記表において、○は透明な一液相を形成した状態を意味し、△は半透明乃至均一なクリーム状を、×は分層をそれぞれ表す。上記表より、基本処方2、すなわち、両性界面活性剤／（両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤）の重量比が約0.1においては、各非イオン性界面活性剤を単独で用いた場合には、概ねHLBが12～13で透明な一液相を形成し得ることが理解される。したがって、前記表3～4をまとめると、非イオン性界面活性剤の至適なHLB値は界面活性剤の重量比によって異なるが、その至適HLBは概ね6～15といえることができる。また、前記表2を参照すると、複数の非イオン性界面活性剤を組み合わせて用いることも可能であり、そのときのHLBは加重平均に依存する。

(n: POE付加モル数)

【0031】さらに、本発明者らはPOEコレステリル、POEグリセリル、POE硬化ヒマシ油等について検討を行ったが、これらの多鎖型非イオン性界面活性剤単独では、透明な一液相を調製することは困難であった。無論、これらの多鎖型非イオン性界面活性剤であっても他の非イオン性界面活性剤との組み合わせにより好適な分散系を得ることは可能であるが、特にPOE直鎖乃至POE分岐脂肪酸エーテルが好適に用いられる。

【0032】両性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の相関

次に本発明者らは両性界面活性剤と非イオン性界面活性剤との相関について検討を進めた。すなわち、下記基本処方に基づき、アミドベタイン型両性界面活性剤（商品名レボン2000SF）、非イオン性界面活性剤（PO

(10)

特開平11-286417

17

18

E(10)ベヘニルエーテル)の配合比、配合量を変化させてワックス分散系を調製した。

＜基本処方3＞

カルナウバロウ	10%
アミドベタイン型両性界面活性剤	X%
非イオン性界面活性剤	Y%
イオン交換水	残部
合計	100%

【0033】結果を図1に示す。同図より明らかなように、非イオン性界面活性剤としてHLB9のPOE(10)ベヘニルエーテルを用いた場合、界面活性剤比＝両性界面活性剤／(両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤)は0.3付近のところが極めて良好な比として存在するが、その比の範囲は(両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤)の量が増加するにつれ広くなる傾向にある。なお、当然のことながら、非イオン性界面活性剤のHLB値を変化させることにより好ましい界面活性剤比は異なる。そこで、図1と同様な組成で非イオン性界面活性剤としてHLB13のPOE(20)ベヘニルエーテルを用いた場合の結果を図2に示す。同図より明かなように、非イオン性界面活性剤としてHLB13のPOE(20)ベヘニルエーテルを用いた場合、界面活性剤比＝両性界面活性剤／(両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤)は0.1付近のところが極めて良好な比として存在するが、その比の範囲は概ね0.04～0.17といえる。また、非イオン性界面活性剤としてHLB12のPOE(15)ベヘニルエーテルを用いた場合の結果を図3に、HLB15のPOE(30)ベヘニルエーテルを用いた場合の結果を図4に示す。前記結果からわかるように、非イオン性界面活性剤のHLBにより界面活性剤＊30

\*比＝両性界面活性剤／(両性界面活性剤＋非イオン性界面活性剤)は異なるが、概ね0.03～0.5が好ましい。0.03未満では、系への非イオン性界面活性剤の寄与が大きくなり、温度安定性が損なわれる。一方、0.5を超えると、ワックスの微細分散物は得られにくくなる。

【0034】次に本発明者らは、安全性および安定性について検討した。

安全性

10 安全性については卵白アルブミン変性率から評価した。＜試験方法＞水系高速液体クロマトグラフィーを利用し、卵白アルブミンpH緩衝溶媒に、試料濃度1%になるように試料を加えた場合の、卵白アルブミン変性率220nmの吸収ピークを用いて測定した。

$$[(H_o - H_s) / H_o] \times 100$$

H<sub>o</sub>: 卵白アルブミンの220nm吸収ピークの高さ

H<sub>s</sub>: 卵白アルブミン緩衝溶媒に試料を加えた時の220nm吸収ピークの高さ評価は以下の4段階評価で行った。

25 ◎・・・皮膚刺激性が非常に少ない－卵白アルブミン変性率30%未満

○・・・皮膚刺激性が少ない－卵白アルブミン変性率30%以上60%未満

△・・・皮膚刺激性が中程度－卵白アルブミン変性率60%以上80%未満

×・・・皮膚刺激性が強い－卵白アルブミン変性率80%以上

【0035】結果を表5に示す。

【表5】

界面活性剤	評価
ドデシル硫酸ナトリウム(アニオン性)	△
ラウリルジメチルアンモニウムクロリド(カチオン性)	×
POE(20)ベヘニルエーテル(非イオン性)	◎
レボン2000SF(両性)	○
ドデシル硫酸ナトリウム+POE(20)ベヘニルエーテル (1:1)	○
レボン2000SF+POE(20)ベヘニルエーテル (1:1)	◎

(レボン2000SF;三洋化成社製、アミノベタイン型両性界面活性剤)

【0036】上記の結果から両性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の組合せは、非イオン性界面活性剤と同レベルで皮膚刺激性が少なく安全性が高い。従って、両界面活性剤を併用したワックスの微細分散物は安全性が高いことが示唆される。

【0037】安定性

以下に示す処方ワックスの微細分散物を調製し、50

℃、1週間の経時安定性を評価した。結果を表6に示す。

＜基本処方4＞

キャンデリラワックス	10%
界面活性剤	10～20%
イオン交換水	残部

【0038】

(11)

特開平11-286417

19

29

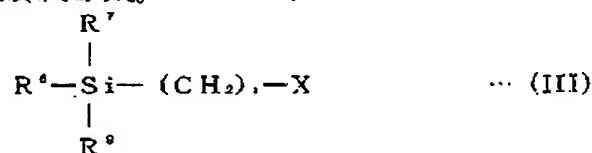
【表6】

	処 方					
	1	2	3	4	5	6
キャンデリラワックス	10	10	10	10	10	10
POE(3)ステアリルエーテル	5	-	-	7	10	-
POE(10)ベヘニルエーテル	-	10	15	-	-	6.5
POE(20)ベヘニルエーテル	-	1	-	-	-	-
POE(40)硬化ヒマシ油	10	-	-	10	6	-
レボン2000SF (有効分約30%)	-	-	1	-	-	10
ソフダゾリンLHL-SF (有効分約30%)	-	-	-	1	10	-
イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
界面活性剤量比						
両性/(両性+非イオン性)	-	-	0.020	0.017	0.16	0.32
安定性(50℃, 1週間)						
	分離	分離	分離	分離	変化 なし	変化 なし

(ソフダゾリンLHL-SF; 川研ファインケミカル社製, イミダゾリニウム型  
両性界面活性剤)

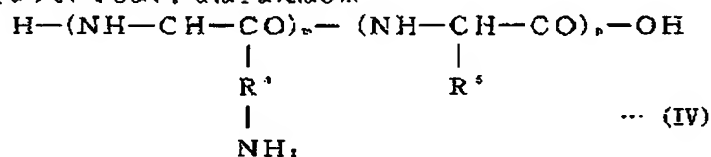
【0039】上記表6より明らかなように、非イオン性界面活性剤単独および界面活性剤比(前記規定)が0.03未満では、経時安定性は損なわれる。一方、好ましい界面活性剤比中の両性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の組合せでは安定性は良好であった。\*

\*【0040】<シリル化ペプチド>上記一般式(I)で表されるシリル化ペプチドは、例えば、下記の一般式(III):  
【化13】



[式中、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>は、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子を示し、これらのR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>はすべて同じでもよく、また異なってもよい。aは1または3※

※で、XはCl、Br、F、Iなどのハロゲン原子を示す]で表されるシリル化合物と、下記の一般式(IV):  
【化14】



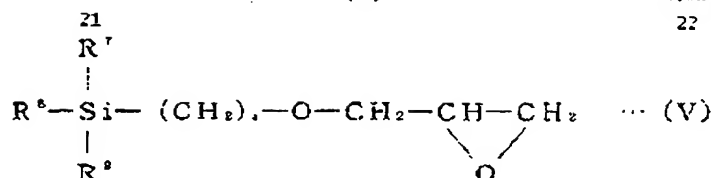
[式中、R<sup>d</sup>は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸のアミノ基を除く残基を示し、R<sup>e</sup>はR<sup>d</sup>以外のアミノ酸の側鎖を示し、mは0~200、nは0~200、m+nは1~200である]で表されるペプチド類

とを縮合反応させることによって得られる。また、一般式(II)で表されるシリル化ペプチドは、例えば、下記の一般式(V):  
【化15】

(12)

特開平11-286417

22



[式中、 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$  は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子を示し、これらの $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$  はすべて同じでもよく、また異なってもよい。aは1または3を示す]で表されるシリル化合物と、上記の一般式(IV)で表されるペプチド類とを縮合反応させることによって得られる。

#### 【0041】シリル化ペプチドの特性

一般式(I)で表されるシリル化ペプチドや一般式(II)で表されるシリル化ペプチドは、その化学構造式からも明らかなように、それぞれ一般式(III)で表されるシリル化合物や一般式(V)で表されるシリル化合物に基づくケイ素原子を含むシリル官能基部分と、一般式(IV)で表されるペプチド類に基づくペプチド部分を有するので、これを毛髪化化粧品に配合すると、シリル官能基部分の有する優れた伸展性、摩擦低減性、艶や光沢の付与作用、撥水性の付与作用などと、ペプチド部分の有する毛髪への収着作用、それに伴う毛髪のボリュームアップ、ハリや付与、造膜による保護作用、保湿作用などを同時に発揮させることができる。しかも、ペプチド類は損傷毛への収着性が良いので、上記シリル化ペプチドは、高分子量のシリコンでは収着しにくい損傷毛にペプチド部分を介して、シリル官能基を収着させることができるので、損傷毛の感触を改善するとともに、強度の回復に寄与することができる。

【0042】従って、このシリル化ペプチドを配合して毛髪化化粧品を調整すると、上記シリル化ペプチドが毛髪に艶や潤いを付与し、毛髪をなめらかにし、かつ毛髪の伸びり性などを改善し、枝毛、切れ毛の発生を防止するとともに、損傷毛の強度を回復させる。

【0043】また、前記一般式(I)で表されるシリル化ペプチドや一般式(II)で表されるシリル化ペプチドは、ペプチド部分に低分子量のシリル官能基が結合したものであって、毛髪には通常のペプチドの収着機構で収着するので、ペプチドを含まない洗浄剤で洗浄することにより、可逆的にシリル化ペプチドを毛髪上から収着させることができる。

【0044】一般式(I)で表されるシリル化ペプチドや一般式(II)で表されるシリル化ペプチドにおいて、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ を前記のように特定しているのは、一般式(I)で表されるシリル化ペプチドや一般式(II)で表されるシリル化ペプチドが、水溶性を有し、水溶性の毛髪化化粧品中での良好な保存安定性を保つようにするた

めである。また、aを1または3と特定しているのは、aが2の場合は、一般式(III)で表されるシリル化合物や一般式(V)で表されるシリル化合物の状態での保存安定性が悪く、aが3より大きくなると、分子全体中でシリル官能基部分の占める割合が小さくなり、シリル官能基の有する性質を充分に発揮できなくなるためである。

#### 【0045】シリル化ペプチドにおけるペプチド部分

一般式(I)で表されるシリル化ペプチドや一般式(II)で表されるシリル化ペプチドにおいて、 $\text{R}^1$ は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く残基であるが、上記のような側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸としては、例えば、リジン、アルギニン、ヒドロキシリンなどが挙げられる。また、 $\text{R}^2$ は $\text{R}^1$ 以外のアミノ酸の側鎖を示すが、そのようなアミノ酸としては、例えば、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、セリン、トレオニン、バリン、メチオニン、ロイシン、イソロイシン、チロシン、フェニルアラニン、プロリン、ヒドロキシプロリンなどが挙げられる。一般式(I)で表されるシリル化ペプチドや一般式(II)で表されるシリル化ペプチドにおいて、mは0～200、好ましくは0より大きく50以下(0<m≤50)、より好ましくは0より大きく10以下(0<m≤10)であり、nは0～200、好ましくは1～100、より好ましくは2～40であり、m+nは1～200、好ましくは2～100、より好ましくは3～50であるが、これは次の理由によるものである。すなわち、mが上記範囲より大きくなると、側鎖のアミノ基に結合するシリル官能基が増え、ペプチド本来の毛髪への収着作用が減少し、nが上記範囲より大きくなると、ペプチド部分に対するシリル官能基部分の割合が小さくなり、シリル官能基部分が有する特性を充分に発揮することができなくなり、m+nが上記範囲より大きくなると、ペプチドとしての毛髪への収着性や浸透性が低分子量のペプチドに比べて減少する上に、保存中に凝集しやすくなり、保存安定性が低下する。

【0046】なお、上記のm、nやm+nは、理論的には整数であるが、ペプチド部分が後述するような加水分解ペプチドである場合は、該加水分解ペプチドが分子量の異なるものの混合物として得られるため、測定値は平均値になる。

【0047】上記一般式(IV)で表されるペプチド類には、アミノ酸、ペプチド、アミノ酸またはペプチドのア

(13)

特開平11-286417

23

ラニン、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、チロリン、セリン、トレオニン、メチオニン、アルギニン、ヒスチジン、リジン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、シスチン、システイン、システイン酸、トリプトファン、ヒドロキシプロリン、ヒドロキシリシン、 $\alpha$ -ホスホセリン、シトルリンなどが挙げられる。上記ペプチドは、天然ペプチド、合成ペプチド、タンパク質（蛋白質）を酸、アルカリまたは酵素で部分加水分解して得られる加水分解ペプチドなどである。

【0048】天然ペプチドとしては、例えば、グルタチオン、バシトラシンA、インシュリン、グルカゴン、オキントシン、パソブレシンなどが挙げられ、合成ペプチドとしては、例えば、ポリグリシン、ポリリジン、ポリグルタミン酸、ポリセリンなどが挙げられる。

【0049】加水分解ペプチドとしては、例えば、コラーゲン（その変性物であるゼラチンを含む）、ケラチン、絹フィブロイン、セリシン、カゼイン、コンキオリン、エラスチン、鶏、あひるなどの卵の卵黄タンパク、卵白タンパク、大豆タンパク、小豆タンパク、トウモロコシタンパク、米（米穀）タンパク、ジャガイモタンパクなどの動植物由来のタンパク、あるいは、サッカロミセス属、カンディタ属、エンドミコブシス属の酵母菌や、いわゆるビール酵母、清酒酵母といわれる酵母菌より分解した酵母タンパク、キノコ類（担子菌）より抽出タンパク、クロレラより分離したタンパクなどの微生物由来のタンパクを酸、アルカリまたは酵素で部分的に加水分解して得られるペプチドなどが挙げられる。

【0050】上記アミノ酸またはペプチドのエステルとしては、上記アミノ酸またはペプチドのカルボキシル基における炭素数1～20の炭化水素アルコールとのエステル。例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ラウリルエステル、セチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、2-ヘキシルデシルエステル、ステアシルエステルなどが挙げられる。

【0051】シリル化ペプチドの合成

上記一般式（I）で表されるシリル化ペプチドや一般式（II）で表されるシリル化合物や一般式（V）で表されるシリル化合物と一般式（IV）で表されるペプチド類とを接触反応させて得られたものであるが、一般式（II）で表されるシリル化合物や一般式（V）で表されるシリル化合物は、シランカップリング剤として市販されているものを使用することができる。そのようなシランカップリング剤としては、例えば、東芝シリコーン（株）製のTSL8390、TSL8219、TSL8395、TSL8326、TSL8325、TSL8320、TSL8355、TSL8350（いずれも商品名）、日本ユニカー（株）製のSH6040、SH6076（いずれも商品名）、信越シリコーン（株）製のKMB

24

403、KMB402、KMB703（いずれも商品名）などが挙げられる。

【0052】上記一般式（III）で表されるシリル化合物や一般式（V）で表されるシリル化合物と一般式（IV）で表されるペプチド類との反応は、例えば、まず、シリル化合物を30～50℃の水中で5～20分間攪拌して加水分解することにより、ケイ素原子の結合するアルコキシ基やハロゲン原子を水酸基に変換した後、この水酸基化したシリル化合物を一般式（IV）で表されるペプチド類の溶液に滴下し、両者を接触させることによって行われる。

【0053】上記反応に際して、ペプチド類は30～50重量％程度の水溶液にするのが好ましく、水酸基化したシリル化合物の滴下は30分～5時間で終了するのが好ましい。

【0054】一般式（III）で表されるシリル化合物を用いる場合は、反応時、反応によってハロゲン化水素が生成して反応後のpHが低下するので、反応と同時に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ溶液を滴下して、反応系内のpHを8～11、特に、9～10に保つことが好ましい。また、一般式（V）で表されるシリル化合物を用いる場合は、反応によるpHの低下は生じないが、反応は塩基性で進行するので、ペプチド溶液のpHを8～11、特に、9～10にしておくことが好ましい。

【0055】反応は室温でも進行するが、温度は高くなるほど反応速度は速くなる。しかし、pHが高い状態で温度が高くなると、シリル化合物の加水分解が促進されるため、高くても70℃以下にすることが好ましく、特に40～60℃で行うのが好ましい。反応の進行と終了は、ファン・スレーク（Van Slyke）法により、反応中のペプチド類のアミノ窒素量を測定することによって確認することができる。反応終了後、反応液は中和した後、適宜濃縮して、イオン交換樹脂、透析膜、電気透析、ゲル濾過、限外濾過などによって精製し、液体のまま、あるいは、粉末化して毛髪化粧料の調整に供される。上記一般式（I）で表されるシリル化ペプチドにおいて、ペプチドのアミノ基へのシリル官能基（すなわち、ケイ素原子をただ一つ含む官能基）の導入率は50％以上85％以下が好ましい。シリル官能基の導入率が50％より少ない場合は、シリル化合物に基づく特性が充分に発揮されないおそれがあり、また、85％より多くなると、疎水性が増して親水性が減少するおそれがある。

【0056】また、一般式（II）で表されるシリル化ペプチドにおいて、ペプチドのアミノ基へのシリル官能基の導入率は50％以上75％以下が好ましい。シリル官能基の導入率が50％より少ない場合は、シリル化合物に基づく特性が充分に発揮されないおそれがあり、また、75％より多くなると、疎水性が増して親水性が減

(14)

特開平11-286417

25

26

少するおそれがある。一般式(I)で表されるシリル化ペプチドや一般式(IV)で表されるシリル化ペプチドの毛髪化粧料への配合量(毛髪化粧料中の含有量)としては、0.05~30重量%が好ましく、特に、0.5~15重量%がより好ましい。すなわち、シリル化ペプチドの毛髪化粧料への配合量が、上記範囲より少ない場合は、毛髪にツヤや潤いを付与したり、毛髪を保護したり、撥水性を改善したり、高分子シリコンの乳化安定性を向上させる効果が充分に発揮されず、また、シリル化ペプチドの毛髪化粧料への配合量が多くなっても、配合量の増加に伴う効果の増加が認められない上に、配合量が極端に多くなると、ベトツキを生じるようになるからである。そして、毛髪化粧料への配合に当たって、上記シリル化ペプチドは単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

【0057】つぎに、本発明に用いられるシリル化ペプチドの合成例について述べる。

<合成例1>加水分解コラーゲン(コラーゲンの加水分解物で、一般式(IV)( $m$ の平均値=2、 $n$ の平均値=18、 $m+n$ の平均値=20)の30%水溶液50g(アミノ酸窒素の測定によって得られた化学量論的モル数として10.6ミリモル)に20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを9.5にし、55℃に加熱した。一方、シリル化剤として、一般式(V)において、 $R^a=CH_3$ 、 $R^b=OCH_3$ 、 $R^c=OCH_3$ で、 $a=3$ のシリル化合物2.3g(加水分解コラーゲンのアミノ酸窒素量に対し、1.0当量)を水に15%水溶液となるように溶解し、希塩酸でpHを3.5に調整して、50℃で15分間攪拌を続け、メトキシ基(-OCH<sub>3</sub>)を加水分解して水酸基に変換させた。上記の加水分解コラーゲン溶液を55℃で攪拌しながら、その中に、水酸基に変換したシリル化合物水溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、55℃で、さらに5時間攪拌を続け、反応を完結させた。反応終了後、アミノ酸窒素を測定することにより、シリル官能基の加水分解コラーゲンのアミノ酸窒素への導入率を求めたところ、シリル官能基の導入率は67%であった。反応液を希塩酸で中和した後、電気透析装置で脱塩し、pHを6.5に調整した後、濃縮して濃度調整を行うことにより、反応生成物(シリル化加水分解コラーゲン)濃度が20%の水溶液を63g得た。

【0058】<合成例2>加水分解小麦タンパク(小麦タンパクの加水分解物で、一般式(IV)( $m$ の平均値=1.2、 $n$ の平均値=8.8、 $m+n$ の平均値=10)の30%水溶液50g(アミノ酸窒素の測定によって得られた化学量論的モル数として15ミリモル)を20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpH9.5にし、55℃に加熱した。一方、シリル化剤として、一般式(V)において、 $R^a=CH_3$ 、 $R^b=OCH_3$ 、 $R^c=OCH_3$ で、 $a=3$ のシリル化合物3.1g(加水分解小麦ペ

チドのアミノ酸窒素量に対し、0.9当量)を水に15%水溶液となるように溶解し、15分間攪拌を続けてケイ素原子に直接結合しているC1原子を水酸基に変換させた。上記加水分解小麦タンパク水溶液を55℃で攪拌しながら、その中に水酸基に変換したシリル化合物水溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、55℃で、さらに5時間攪拌を続けて反応を完結させた。反応液を希塩酸で中和後、電気透析で脱塩し、濃縮して濃度調整を行うことにより、反応生成物(シリル化加水分解小麦タンパク)濃度が20%の水溶液55gを得た。シリル官能基の導入率は62%であった。

【0059】<合成例3>加水分解コラーゲンに代えて、加水分解ケラチン(羊毛の加水分解物で、一般式(IV)( $m$ の平均値=0.6、 $n$ の平均値=4.4、 $m+n$ の平均値=5)の30%水溶液50g(アミノ酸窒素の測定により得られた化学量論的モル数として、42ミリモル)を用い、シリル化剤として、一般式(V)において、 $R^a=CH_3$ 、 $R^b=OCH_3$ 、 $R^c=OCH_3$ で、 $a=3$ のシリル化合物を75g(加水分解ケラチンのアミノ酸窒素量に対し、0.8当量)用いたほかは、合成例1と同様にして、反応生成物(シリル化加水分解ケラチン)濃度が20%の水溶液58gを得た。シリル官能基の導入率は59%であり、また、一般式(V)で表されるシリル化合物において、ケイ素原子に直接結合していたエトキシ基( $OCH_2CH_3$ )は上記反応の間に水酸基に変換されていた。

【0060】<合成例4>加水分解コラーゲンに代えて、加水分解大豆タンパク(大豆タンパクの加水分解物で、一般式(IV)( $m$ の平均値=0.5、 $n$ の平均値=5.5、 $m+n$ の平均値=6)の30%水溶液50g(アミノ酸窒素の測定によって得られた化学量論的モル数として、18.4ミリモル)を用い、シリル化剤として、一般式(V)において、 $R^a=OCH_3$ 、 $R^b=OCH_3$ 、 $R^c=OCH_3$ で、 $a=1$ のシリル化合物を3.4g(加水分解大豆タンパクのアミノ酸窒素量に対して、0.9当量)用いたほかは、合成例1と同様にして、反応生成物(シリル化加水分解大豆タンパク)濃度が20%の水溶液53gを得た。シリル官能基の導入率は60%であり、また、一般式(V)で表されるシリル化合物において、ケイ素原子に直接結合していたメトキシ基は上記反応の間に水酸基に変換されていた。

【0061】<合成例5>加水分解コラーゲンに代えて、加水分解酵母タンパク(酵母タンパクの加水分解物で、一般式(IV)( $m$ の平均値=1.2、 $n$ の平均値=6.8、 $m+n$ の平均値=8)の30%水溶液50g(アミノ酸窒素の測定によって得られた化学量論的モル数として30ミリモル)を用い、シリル化剤として、一般式(V)において、 $R^a=CH_3$ 、 $R^b=OCH_3$ 、 $R^c=OCH_3$ で、 $a=3$ のシリル化合物を5.3g(加水分解酵母タンパクのアミノ酸窒素量に対して、0.8



(15)

27

当量)用いたほかは、実施例1と同様にして、反応生成物(シリル化加水分解酵母タンパク)濃度が20%の水溶液48gを得た。シリル官能基の導入率は57%であり、また、一般式(V)で表されるシリル化合物において、ケイ素原子に直接結合していたエトキシ基は上記反応の間に水酸基に置換されていた。

【0062】<合成例6>L-リジン塩酸塩10g(分子量182.6, 54.7ミリモル)を100mlの水に溶解し、20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを9.5にし、55℃に加熱した。一方、シリル化剤として、一般式(V)において、 $R^1 = OCH_3$ ,  $R^2 = OCH_3$ ,  $R^3 = OCH_3$ で、 $a = 3$ のシリル化合物17.8g(L-リジン塩酸塩のアミノ懸濁液に対し、0.7当量)を水に15%水溶液となるように溶解し、希塩酸でpHを3.5に調整して50℃で15分間攪拌を続け、メトキシ基を加水分解して水酸基に変換させた。上記L-リジン塩酸塩水溶液を攪拌しながら、その中に、水酸基に変換したシリル化合物水溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、55℃で、さらに5時間攪拌を続けて反応を完結させた。反応終了後、アミノ懸濁液量を測定することにより、シリル官能基の導入率を求めたところ、シリル官能基の導入率は65%であり、ペプチド末端のアミノ基だけでなく、側鎖のアミノ基も反応していることがわかった。反応液を希塩酸で中和した後、電気透析装置で脱塩精製し、pHを6.5に調整した後、濃縮して濃度調整を行うことにより、反応生成物(シリル化L-リジン)濃度が15%の水溶液を118g得た。

【0063】<合成例7>L-リジン塩酸塩に代えて、グリシル-L-アラニン10g(分子量146.1, 68.4ミリモル)を用い、シリル化剤として、一般式(V)において、 $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = OCH_3$ ,  $R^3 = OCH_3$ で、 $a = 1$ のシリル化合物を13.5g(グリシル-L-アラニンのアミノ懸濁液に対し、0.9当量)を用いたほかは、合成例6と同様にして、反応生成物(シリル化グリシル-L-アラニン)濃度が15%の水溶液104gを得た。シリル官能基の導入率は55%であり、また、一般式(V)で表されるシリル化合物において、ケイ素原子に直接結合していたメトキシ基は上記反応の間に水酸基に変換されていた。

【0064】本発明に用いられるシリル化ペプチドの配合量は、毛髪化粧料全量中の0.01~30重量%で、好ましくは0.1~20重量%である。0.01重量%未満では、シリル化ペプチド由来の配合の効果、すなわち、手のべたつきのなさ、なめらかさが得られず、30重量%を越えると、溶解性の点で配合しにくくなり、匂いも異臭となる。

【0065】なお、本発明の毛髪化粧料には、上記必須構成成分の他に、目的に応じて本発明の効果を損なわない量的、質的範囲内で、通常、化粧料に配合される他の

特開平11-286417

28

油分、他の界面活性剤、セツト剤樹脂、粘度調整剤、柔効剤、防腐剤、紫外線吸収剤等を併用することができる。例えば、シリコン誘導体(ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、エポキシ変性シリコン、フッ素変性シリコン、アルコール変性シリコン、アルキル変性シリコン、アルコキシ変性シリコン)、粘度調整剤として、ポリビニルアルコール、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等の高分子化合物、ゼラチン、タラントガム等の天然ガム等、防腐剤として、例えば、パラオキシ安息香酸エステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等が挙げられる。また、セツト剤樹脂としては、例えば、ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体、ビニルピロリドン/アルキルアミノアクリレート共重合体、ベタイン化ジアルキルアミノアルキルアクリレート共重合体等が挙げられる。

【0066】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例を示す。なお、配合量はすべて重量%である。本発明の毛髪化粧料は、前記述べた通り、ワックスの微細分散物と、シリル化ペプチドの一種または二種以上の両成分を含有することにより、調製される。本発明に用いられるワックスの微細分散物の調製法は、イオン交換水に前記非イオン性界面活性剤および両性界面活性剤を水に溶解し、85~95℃に加熱して、前記固形ワックスを添加し、可溶化状態となるまでブローラ攪拌する。その後、氷冷し、組成物を得る。

【0067】本発明者らはべたつきがなく、なめらかさと、くし通りの良さに関して優れた特徴を持つ毛髪化粧料を検討する過程で、以下のような実験をした。そして、本発明の効果調べるため以下の毛髪化粧料を調製し、得られた実施例と比較例あるいは試験例を試料として、「手のべたつき感」、「くし通りの通やすさ」、「なめらかさ」、「つや」、「整髪力」について評価した。評価方法は、つぎの通りである。

【0068】[手のべたつき感]手のひらに試料1gをとり、30秒間手でこすった後、手のべたつき感を官能評価をした。

◎：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、大きく改善された

○：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善された

△：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、やや改善された

—：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善されなかった、または劣っていた。

【0069】[くし通りの通やすさ]毛髪ストランド(4

(15)

特開平11-286417

29

30

g)に試料2gを塗布し、櫛で形を整え、その直後および6時間後、12時間後に手ぐしの通りやすさを評価した。

◎：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、大きく改善された

○：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善された

△：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、やや改善された

－：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善されなかった、または劣っていた。

【0070】[なめらかさ]毛髪ストランド(4g)に試料2gを塗布し、櫛で形を整え、その直後および6時間後、12時間後に毛髪ストランドのなめらかさを官能評価した。

◎：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、大きく改善された

○：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善された

△：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、やや改善された

－：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善されなかった、または劣っていた。

【0071】[つや]毛髪ストランド(4g)に試料2gを塗布し、その直後および3時間後に毛髪ストランドについて、変角光度計で入射された光に対する毛髪の反射光分布を測定することによって毛髪のつやの評価をした。

\*

\*◎：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、大きく改善された

○：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善された

△：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、やや改善された

－：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善されなかった、または劣っていた。

【0072】[整髪力]毛髪ストランド(4g)に試料2gを塗布し、櫛で形を整える。次いで、そのストランドを図5のようにドライヤーで送風し、ストランドの広がり具合を目視により、評価した。

◎：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、大きく改善された

○：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善された

△：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、やや改善された

－：ワックスの微細分散物のみのものと比較して、改善されなかった、または劣っていた。

【0073】本発明の構成成分

本発明にかかる構成の組成物を試験例10とし、シリル化ペプチドの構成を欠いたものを試験例11、ワックスの構成を欠いたものを試験例12とした。なお、評価は試験例11を基準とした。

【0074】

【表7】

セットローション	試験例10	試験例11	試験例12
(1) カルナウバロウ	15.0	15.0	—
(2) セリシレンベニルアルコール(10EO)	10.0	10.0	10.0
(3) 2-ウンデシル-N,N,N-(セト)オキシethyl 4-シメチル-2-イミダゾリナトリウム <sup>1</sup>	5.0	5.0	5.0
(4) イオン交換水	67.8	69.8	82.8
(5) 合成例1のシリル化ペプチド	1.0	—	1.0
(6) 合成例2のシリル化ペプチド	1.0	—	1.0
(7) メチルパラベン	0.2	0.2	0.2
評価			
手のべたつき感	◎	—	△
手ぐしの通りやすさ			
(直後)	◎	—	○
(6時間後)	◎	—	—
(12時間後)	◎	—	—
なめらかさ			
(直後)	◎	—	△
(6時間後)	◎	—	△
(12時間後)	◎	—	—

31	(17)	待開平11-286417
つや		32
(直 後)	◎	○
(3時間後)	◎	△
整髪力		
(直 後)	◎	-
(6時間後)	◎	-

\*1: [商品名: オバゾリン662N脱塩品-SF, 三洋化成(株)製] (実分30%)

【0075】<試験例10の製法> (1)~(3)と (4)の一部を約95℃で攪拌混合し、透明性を帯びた後、氷冷し、ワックスの微細分散物を得、次いで、(4)の残部に(5)~(7)を溶解したものを添加し、セッローションを得た。

<試験例11の製法> (1)~(3)と(4)の一部を約95℃で攪拌し、透明性を帯びた後、氷冷し、ワックスの微細分散物を得、次いで、(4)の残部に(7)を溶解したものを添加し、セッローションを得た。

<試験例12の製法> (4)に(2)、(3)と(5)~(7)を添加し、セッローションを得た。

【0076】上記の結果より、ワックスの構成を欠いた試験例12は、手のべたつき感のなさ、手ぐしの通りやすさ、なめらかさの点では、そこそこの使用感が得られることがわかるが、試験例11と比較してはるかに整髪\* 10\* 力に劣っていた。これに対して、本発明のワックスの微細分散物とシリル化ペプチドを配合した構成の試験例10は、手のべたつき感のなさ、手ぐしの通りやすさ、なめらかさ、整髪力すべての点で改善されており、しかもそれらの改善効果が6時間も維持されているのがわかる。さらに、手ぐしの通りやすさ、なめらかさにおいては、改善効果が12時間にわたって維持されていることもわかる。また、本発明にかかる試験例10は、毛髪をつやにも優れた効果がある。

【0077】ワックス/シリル化ペプチドの配合重量比

つぎに、シリル化ペプチドの配合量を変えることによって、シリル化ペプチドの配合量、並びにワックス/シリル化ペプチドの配合重量比の検討を行った。

【0078】

【表8】

セッローション	試験例 13	試験例 14	試験例 15	試験例 16	試験例 17	試験例 18
(1)カルナウバロウ	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
(2)オリーブオイル						
ベニレーン(10EG)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(3)ヤシ油脂肪酸アミド						
ジメチルアミン酸ベンジル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(4)イオン交換水	69.699	69.69	69.6	59.7	49.7	39.7
(5)合成例1のシリル化ペプチド	0.001	0.01	0.1	10.0	20.0	30.0
(6)エチルパラベン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(7)フェニルエタノール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
配合重量比						
ワックス/シリル化ペプチド	15000	1500	150	1.5	0.75	0.5
評価						
手のべたつき感	△	○	◎	◎	◎	◎
手ぐしの通りやすさ	△	○	◎	◎	◎	◎
なめらかさ	△	○	◎	◎	◎	◎
つや	△	○	◎	◎	◎	◎
整髪力	△	○	◎	◎	◎	◎

\*2: [商品名: レボン2000-SF, 三洋化成(株)製] (実分30%)

(18)

特開平11-286417

33

34

【0079】上記結果より、シリル化ペプチドの好適な配合量は0.001～30重量%、より好適な配合量は0.5～20重量%であることがわかる。また、好適なワックス/シリル化ペプチドの配合重量比は約0.5～1500であることがわかる。

\*【0080】従来技術との比較

つぎの本発明の実施例1～3、および従来技術の一般的な毛髪のセットを目的としたワックスを配合しない比較例1～3の毛髪化粧料を調製した。

\*【0081】

#### 実施例1. セットローション

(1) カルナウバロウ	3.0
(2) ポリオキシエチレンベヘニルエーテル(10EO)	3.0
(3) ヤシ油脂肪酸アミドジメチルアミノ酢酸ベタイン(実分30%)	4.9
5	
[商品名: レボン2000-SF、三洋化成(株)製]	
(4) イオン交換水	83.7
5	
(5) 合成例1のシリル化ペプチド	1.0
(6) 合成例5のシリル化ペプチド	1.0
(7) グリセリン	2.0
(8) メチルバラベン	0.3
(9) 香料	適量
(10) エチルアルコール	1.0

<製法> (1)～(3)と(4)の一部を約95℃で攪拌混合し、透明性を帯びた後、氷冷し、ワックスの微細分散物を得、その後、(4)の残部、(5)～(10)の※

【0082】

#### 実施例2. スタイリングムース

(1) キャンデリラロウ	5.0
(2) マイクロクリスタリンワックス	1.0
(3) ポリオキシエチレンベヘニルエーテル(10EO)	4.0
(4) 2-カンデシル-N,N,N-(2-メチル-2-プロピル)2-メチル-2-プロピルトリウム(実分30%)	9.0
[商品名: オバゾリン662N脱塩品、京邦化学(株)製]	
(5) イオン交換水	65.0
(6) プロピレングリコール	12.0
(7) ヒアルロン酸	0.1
(8) 合成例3のシリル化ペプチド	0.1
(9) 合成例5のシリル化ペプチド	0.1
(10) 合成例6のシリル化ペプチド	0.1
(11) エチルアルコール	5.0
(12) 紫外線防止剤(オキシベンゾン)	適量
(13) 香料	適量

(19)

特開平11-286417

35

36

置

(14) 液化石油ガス

10.

①

<製法> (1) ~ (4) と (5) の一部を約95℃で攪拌混合し、透明性を帯びた後、水冷し、ワックスの微細分散物を得、その後、(5)の残部に(6) ~ (16)を溶解したものをワックスの微細分散物に添加し、次いで、(11) ~ (13)の混合物を添加し、スタイリングム\*

\*ース原液とし、次いで、この原液をエアゾール用缶に添加し、弁をした後、噴射剤液化石油ガスを充填し、スタイリングムースを得た。  
【0083】

## 実施例3. スタイリングジェル

(1) カルナウバロウ	5.0
(2) キャンデリラロウ	5.0
(3) ポリオキシエチレンベヘニルエーテル (10EO)	10.0
(4) ラウリルジメチルアミン酢酸ベタイン (実分30%)	14.5
[商品名: アノンBLE-SF、日本油脂(株)製]	
(5) イオン交換水	54.7
8	
(6) 合成例4のシリル化ペプチド	0.0
1	
(7) 合成例6のシリル化ペプチド	0.0
1	
(8) カルボキシビニルポリマー	0.7
[商品名: ハイビスワコー104、和光純薬(株)社製]	
(9) ポリビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体	2.0
(10) ジグリセリン	5.0
(11) ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル	適量
(12) 香料	適量
(13) キレート剤	適量
(14) 水酸化ナトリウム	適量
(15) エタノール	3.0

<製法> (1) ~ (4) と (5) の一部を約95℃で攪拌混合し、透明性を帯びた後、水冷し、ワックスの微細分散物を得、その後、(5)の残部に(6) ~ (15)の※ 30※混合物を添加して、スタイリングジェルを得た。  
【0084】

## 比較例1. セットローション

(1) ポリビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体	5.0
(2) メチルパラベン	適量
(3) 香料	適量
(4) エタノール	30.0
(5) イオン交換水	60.5
(6) シリコン誘導体	0.5
(7) グリセリン	2.0
(8) 大豆水素添加レシチン	1.0
(9) カゼインナトリウム	1.0

<セットローションの製法> (4) に (1) ~ (3) を ★た水相部[(5) ~ (9)の混合物]を加え、溶解する。加えて均一に溶解する。これに、あらかじめ溶解してい★ 【0085】

## 比較例2. スタイリングムース

(1) アクリル樹脂アルカノールアミン液 (50%)	8.0
(2) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (60EO)	適量
(3) 流動パラフィン	5.0
(4) グリセリン	3.0
(5) 香料	適量

(20)

特開平11-286417

37

38

(6) メチルパラベン

適 量

(7) イオン交換水

59.0

(8) エタノール

15.0

(9) 大豆レシチン

0.5

(10) ヒアルロン酸

0.5

(11) 液化石油ガス

9.0

<スタイリンググムスの製法> (3) を (4) と (2) の溶解物に添加し、ホモミキサーで均一に乳化する。これを他の成分の溶液に添加し、ヘアグムス原液を得た。\*

\* 充填は、エアゾール用缶に原液を充填し、バルブ装着後、ガスを充填する。

【0086】

比較例3. スタイリングジェル

(1) カルボキシビニルポリマー

0.7

(2) ポリビニルピロリドン

2.0

(3) グリセリン

適 量

(4) エタノール

20.0

(5) ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル

適 量

(6) 香料

適 量

(7) キレート剤

適 量

(8) イオン交換水

74.3

(9) エラスチン

1.5

(10) フォスファチジルコリン

1.5

<スタイリングジェルの製法> (1) を (3) と一部の (8) で分散する。他の成分を残部の (8) に溶解し、攪拌している (1)、(3)、(8) の混合物に添加する。

\* 通りやすさ、なめらかさ、整髪力について評価した。評価方法は、前述の通りである。結果を次に示す。

【0088】

【0087】上記のようにして得られた実施例品と比較品を試料として用い、「手のべたつき感」、「手ぐしの※

【表9】

		手のべたつき感		手ぐしの通りやすさ	なめらかさ	整髪力
		直	後			
実施例1	直	後	◎	◎	◎	◎
	6時間後			◎	◎	◎
	12時間後			◎	◎	
実施例2	直	後	○	◎	◎	◎
	6時間後			◎	◎	◎
	12時間後			◎	◎	
実施例3	直	後	○	◎	◎	◎
	6時間後			◎	◎	◎
	12時間後			◎	◎	
比較例1	直	後	○	△	△	-

		(21)		特開平11-286417		
39				40		
		6時間後		-	-	-
		12時間後		-	-	
比較例2	直 後	△	○	-	-	
	6時間後		△	-	-	
	12時間後		-	-		
比較例3	直 後	△	△	△	-	
	6時間後		-	-	-	
	12時間後		-	-		

【0089】上記結果より、ワックスの微細分散物とシリル化ペプチドを配合した実施例1～3の毛髪化粧料は、手のべたつき感が少なく、手ぐしの通りやすさ、なめらかさ、整髪力にも優れていることがわかる。とくに手ぐしの通りやすさ、なめらかさにおいては、12時間後まで良好な使用感を得ることができる。これに対して、比較例1～3の組成物は、手ぐしの通りやすさ、なめらかさの長時間の維持ができず、しかもワックスが配合されていないため、いずれも本発明品より整髪力はるかに劣っていた。

【0090】

【発明の効果】以上説明したように本発明にかかる毛髪化粧料は、ワックスの微細分散物と特定のシリル化ペプチドを含有するので、整髪力に優れるだけでなく、なめらかさ、べたつき感のなさ、くし通りの良さといった使用感にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるワックスの微細分散物におい \*

＊で、HLB9の非イオン性界面活性剤を用いた場合における、界面活性剤の組成とその量及び分散状態の関係を示す説明図である。

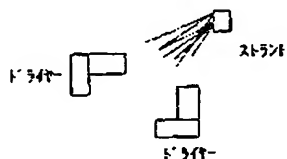
【図2】本発明にかかるワックスの微細分散物において、HLB13の非イオン性界面活性剤を用いた場合における、界面活性剤の組成とその量及び分散状態の関係を示す説明図である。

【図3】本発明にかかるワックスの微細分散物において、HLB12の非イオン性界面活性剤を用いた場合における、界面活性剤の組成とその量及び分散状態の関係を示す説明図である。

【図4】本発明にかかるワックスの微細分散物において、HLB15の非イオン性界面活性剤を用いた場合における、界面活性剤の組成とその量及び分散状態の関係を示す説明図である。

【図5】本発明における実施例、あるいは、比較例、試験例における組成物の整髪試験の方法を示したものである。

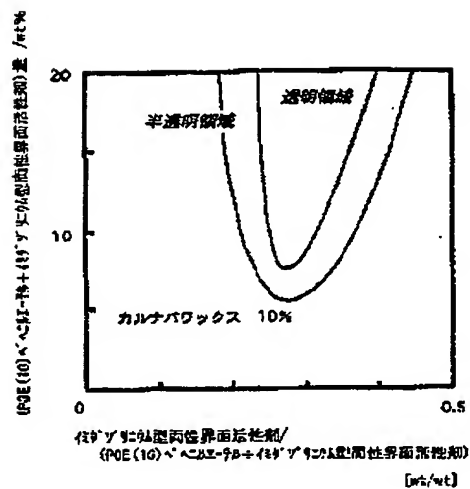
【図5】



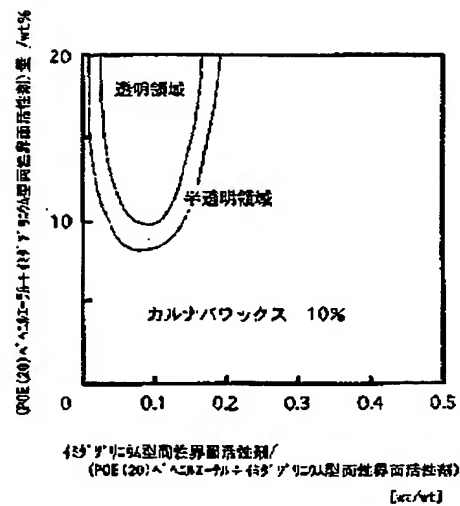
(22)

特開平11-286417

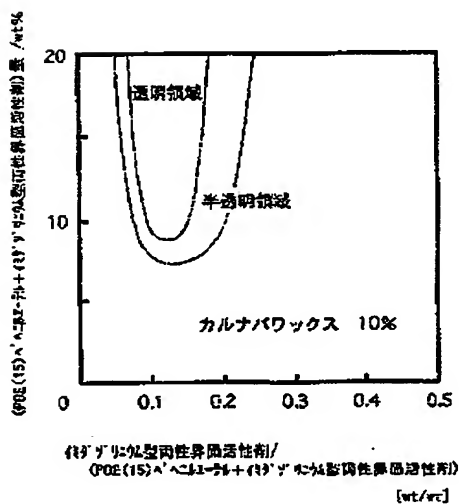
【図1】



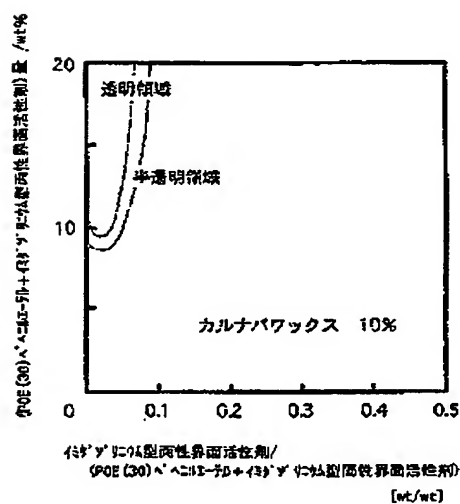
【図2】



【図3】



【図4】



REST AVAILABLE COPY